

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-100085

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

C08L 9/04

C08L 61/04

C09J109/04

(21)Application number : 06-261369

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : MORI OSAMU  
ISHIHARA MITSUGI  
OYAMA MOTOFUMI**(54) AQUEOUS EMULSION OF HIGHLY SATURATED NITRILE COPOLYMER RUBBER AND ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING THE SAME****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an adhesive composition which is especially suitable for the adhesion by vulcanization of a rubber containing a sulfur vulcanizing agent to fibers and is capable of imparting satisfactory adhesion strength and mechanical strength by compounding an aqueous emulsion of a specific highly saturated, nitrile copolymer rubber with a resorcinol-formaldehyde resin.

**CONSTITUTION:** This aqueous emulsion comprises a highly saturated nitrile copolymer rubber which is obtained by hydrogenating the conjugated diene moieties of an unsaturated nitrile/conjugated diene copolymer, contains 12-16C alkylthio groups each having at least three tertiary carbon atoms and one or more sulfur atoms directly bonded to at least one of the tertiary carbon atoms, and has a Mooney viscosity of 15-200 and an iodine value of 80 or lower. This emulsion is compounded with generally about 10-180 pts.wt. resorcinol-formaldehyde resin per 100 pts.wt. the emulsion on a solid basis to produce an adhesive composition.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3513938

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Best Available Copy**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-100085

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/04	L A Z			
61/04	J E S			
C 0 9 J 109/04	J E E			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平6-261369

(22)出願日 平成6年(1994)9月30日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 森 修

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 石原 貢

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 尾山 元文

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

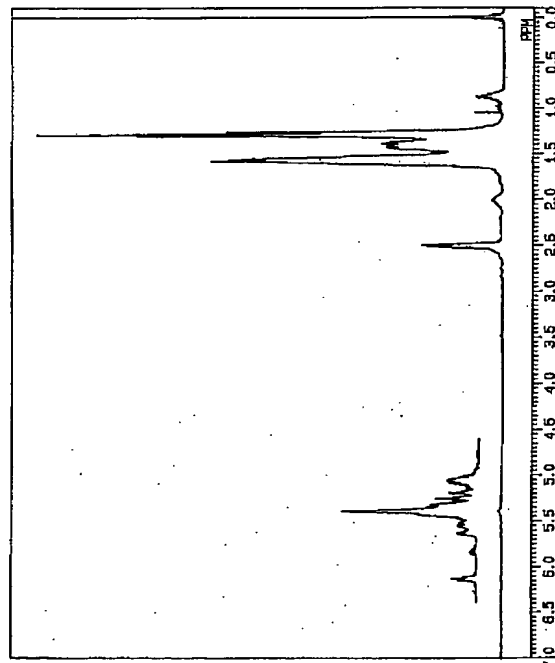
(74)代理人 弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンおよびその接着剤組成物

(57)【要約】

【構成】 不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の水素化物であって、少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも一つに直接結合した硫黄原子を有するアルキルチオ基を分子内に有し、ムーニー粘度が15～200であり、ヨウ素価が80以下である上記水素化物の水性エマルジョン。この水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着剤組成物。

【効果】 上記接着剤組成物は、特にゴムと繊維との加硫接着適性に優れ、その加硫物は優れた接着強度および機械的強度を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の共役ジエン部分を水素化してなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、少なくとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少なくとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数 12~16 のアルキルチオ基を分子内に有し、ムーニー粘度が 15~200 であり、ヨウ素価が 80 以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンおよびその接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、アルキルチオ基を有する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を水素化してなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン、および該共重合体ゴムの水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを配合してなる接着剤組成物に関する。本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを含む接着剤組成物は、接着剤として広く利用できるが、特に、高飽和ニトリルゴムと繊維との加硫接着に有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムの水性ラテックスは、極性物質に対する接着性に優れているため、接着剤として広く使用されている。本発明者らは、耐熱性、耐油性および耐候性に優れたニトリル系ゴムラテックスとして、アクリロニトリル-共役ジエン共重合体の水素化物によって代表されるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンについて報告した（特開昭 62-201945 号）。しかしながら、この水性エマルジョンを接着剤として用いた加硫物は接着強度および機械的強度などが十分満足できるとは言い難かった。

【0003】 本発明者らは、さらに、高飽和ニトリルゴムと繊維とを加硫接着して複合体とする際に、接着剤として、該高飽和ニトリルゴムと同様な高飽和型のニトリルゴムの水性エマルジョンとレゾルシンホルムアルデヒド樹脂との混合物である接着剤組成物が有用であることを報告した（特開昭 63-248879 号、特開平 3-167239 号）。しかしながら、上記のような接着剤組成物を加硫接着する際には硫黄系加硫剤を配分することが多く、この場合は、被接着ニトリルゴムおよび接着剤中のニトリルゴムの両者とも高飽和型であって、不飽和度が低いために、加硫が困難で不十分であり、十分な接着強度が得難い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような事情に鑑み、本発明の目的は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが一般に有する良好な耐候性、耐油性および耐熱性を維持したうえ、特に硫黄系加硫剤を配合したゴムと繊維との加硫接着適性に優れ、良好な接着強度および機械的強度を有する加硫接着物を与えることができる接着剤組成物を提供することにある。

【0005】 本発明の他の目的は、上記のような特徴をもつ接着剤として用いることができた、良好な耐油性、耐熱性および耐候性を有するフィルム、バインダーなどとして有用なニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、下記の

(1) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのエマルジョン、および下記の (2) それを含む接着剤組成物によって達成される。

(1) 不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の共役ジエン部分を水素化してなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、少なくとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少なくとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数 12~16 のアルキルチオ基を分子内に有し、ムーニー粘度が 15~200 であり、ヨウ素価が 80 以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0007】 (2) 上記 (1) に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着剤組成物。

【0008】 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン

本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンは、少くとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少くとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数 12~16 のアルキルチオ基を分子内に有する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の共役ジエン部分を水素化してなる高飽和共重合体ゴムの微粒子を水中に乳化分散させた粒径 0.005~0.5 μm、固形分濃度 5~80 重量%のものである。このニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、ムーニー粘度が 15~200、好ましくは 30~100、ヨウ素価が 80 以下、好ましくは 40 以下である。この高飽和共重合体ゴムのムーニー粘度が 15 未満では、強度の低い成型体しか得られず、また、ゴムと繊維との接着剤として用いたときに十分な接着強度が得られないので好ましくない。ムーニー粘度が 200 を超えた場合は粘度が増大し、接着剤を繊維表面に均一分散させるのが困難となる。ヨウ素価の下限は少なくとも 1 である。ヨウ素価が過度に低いと硫黄加硫が困難となる。

【0009】 また、本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの製造に用いる不飽和ニトリル-共役

ジエン共重合体は、好ましくは数平均分子量35,000以下の成分を3~20重量%、より好ましくは5~15重量%含有する。数平均分子量35,000以下の成分の含有量が過度に高いと機械的強度が低下する。また、過度に低い場合は加工性が不良となる。数平均分子量35,000以下の成分を適量含有せしめることによって良好な機械的強度を維持したまま加工性を改善することができる。また、上記不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、通常2.3~5.5、好ましくは2.7~4である。Mw/Mnが過度に大きいと、たとえ数平均分子量35,000以下の成分が適量含有されていても加工性が不良である。

【0010】共重合体中の結合不飽和ニトリル単位の含有量は10~60重量%であり、特に20~50重量%が好ましい。また、不飽和ニトリルの組成分布幅( $\Delta A_N$ )は通常は35以下、好ましくは3~20であり、より好ましくは5~15である。 $\Delta A_N$ が過度に大きい場合は耐油性と耐寒性とのバランスが不良となる。

【0011】本発明で使用する不飽和ニトリル共役ジエン共重合体は実質的にハロゲン含有していないことが好ましい。ここで「実質的にハロゲン含有していない」とは共重合体中のハロゲン含有量が約3ppm以下であることを意味する。実質的にハロゲン含有していないことは、例えば、共重合体を接着剤成分として使用して金属と接触せしめた時に金属腐食の問題を回避するために重要である。

【0012】不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。共役ジエンの具体例としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

【0013】また、本発明によって得られる効果が損なわれない範囲で、これらの単量体以外に全単量体の一部を必要に応じて他の共重合可能な単量体で置き換えることも可能である。他の共重合可能な単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルピリジンなどのビニル系単量体；ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソノニルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-メチルヘンチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの炭素数1~18程度のアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルア

リレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート、メトキシエトキシアクリレート、エトキシブトキシアクリレートなどの全炭素数2~12程度のアルコキシアルキル基を有するアクリレート； $\alpha$ および $\beta$ -シアノエチルアクリレート、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ -シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノヘキシルアクリレート、シアノオクチルアクリレートなどの炭素数2~12程度のシアノアルキル基を有するアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキル基を有するアクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ-n-ブチル、イタコン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの不飽和ジカルボン酸モノおよびジアルキルエステル；さらにジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、3-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,3-ビス(ジフルオロアミノ)プロピルアクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル系単量体；トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、ヘプタフルオロブチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘプタデカフルオロノニルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどのフルオロアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート；フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレート、ジフルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジルアクリレートおよびメタクリレート；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル、o-またはp-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル系単量体；さらに、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体の使用量は

10

20

30

40

50

格別限定されないが、通常、全単量体中に 80 重量%以下の範囲で使用され、特に耐油性および耐熱性が要求される用途においては通常 10 重量%以下の範囲で使用される。

【0014】特に、不飽和カルボン酸エステル系単量体、さらに必要に応じてこれとフッ素含有ビニル系単量体とを組合せて不飽和ニトリルおよび共役ジエンと共重合することによって、本願発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの耐オゾン性、耐熱性などを損なうことなく耐寒性を改善することができる。なかでも、不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルが好適である。不飽和カルボン酸エステル系単量体またはフッ素含有ビニル系単量体の使用量は、全単量体中に 1~80 重量%、好ましくは、15~60 重量%、さらに好ましくは 20~40 重量%の範囲で使用することができる。

【0015】不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体ゴムの中でも結合アクリロニトリル含量 10~60 重量%、好ましくは 20~50 重量%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（以下、NBR と記す）が好適であって、低ニトリル量ないし極高ニトリル量の範囲の通常市販されているものが使用でき、要求性能に応じて最適の結合アクリロニトリル含量の NBR が選択される。

【0016】本発明で使用する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体が分子中に有する、少なくとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少なくとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数 12~16 のアルキルチオ基としては、1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基および 1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-(2, 2, 4, 4-テトラメチルペンチル)-1-エチルチオ基が挙げられ、これらは単独または両者が組合せて 1 分子中に含まれる。中でも、1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基が特に好ましい。

【0017】本発明で使用する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の分子内には、分子を構成する単量体単位 100 モル当り、上記のアルキルチオ基が 0.03 モル以上、好ましくは 0.07 モル以上、さらに好ましくは 0.09 モル以上存在する。また、該アルキルチオ基の量は、通常 0.3 モル以下である。上記アルキルチオ基の量が過度に低い場合は、射出成型のような高温短時間の加硫において高い架橋効率が得られず、そのために成型体の引張応力や反発弾性が改良されず目的とする高速加硫が達成されない。また、該アルキルチオ基の量が高くなるにつれてスコーチ時間(T<sub>s</sub>)の短縮が顕著となり、さらに、金型汚染性も大幅に改良されることから、生産性の高い射出成型が可能となる。特に 0.09 モル以上の場合は架橋効率が大幅に改善され、オシレーティング・ディスクレオメータを用いて測定した加硫曲線における最大トルクが飛躍的に増大する。

【0018】本発明で使用する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体は、分子量調整剤として、少なくとも 3 個の第 3 級炭素原子およびその中の少なくとも 1 個の第 3 級炭素原子に直接結合したチオール基を有する炭素数 12~16 のアルキルチオール化合物を使用して、ラジカル開始剤の存在下に乳化重合によって、不飽和ニトリルと共役ジエンとの共重合体ラテックスを調製し、これを凝固することにより製造される。

【0019】使用するラジカル重合開始剤は、特に限定されるものではないが、通常は有機過氧化物、レドックス重合開始剤系、アゾ系化合物、過硫酸塩などが用いられる。これら重合開始剤の使用量は通常は単量体 100 重量部当り 0.005~3 重量部である。また、重合温度は 0~100℃の範囲が好ましい。

【0020】不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造する際に分子量調整剤として使用するアルキルチオール化合物の具体例としては、2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオールおよび 2, 2', 4, 6, 6', 8, 8'-ヘプタメチルノナン-4-チオールが挙げられる。なかでも、2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが特に好ましく、該チオール化合物を使用して製造した不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を水素化したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは高速加硫性が極めて良好である。

【0021】不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造する際に、分子量調整剤として使用する該アルキルチオール化合物は、それぞれ単独であるいは組合せて使用することができる。また、必要に応じて、従来、ラジカル重合において分子量調整剤として知られている他の化合物と併用することも可能である。この場合、該アルキルチオール化合物は使用する分子量調整剤全重量の少なくとも 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上、さらに好ましくは 95 重量%以上含有されるべきである。

【0022】ラジカル重合において分子量調整剤として知られている他の化合物としては、2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-チオール、ドデカン-12-チオール、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-4-メタンチオール、2, 4, 6-トリメチルノナン-4-チオールなどのアルキルチオール化合物類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノール、α-テルピネン、γ-テルピネン、ジペンテン、α-メチルスチレンダイマー(2-4-ジフェニル-4-

メチルー 1-ペンテンが 50 重量%以上のものが好ましい)、2, 5-ジヒドロフラン、3, 6-ジヒドロ-2-H-ピン、フタラン、1, 2-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどを挙げることができる。

【0023】ラジカル重合に際して使用する分子量調整剤の使用量は、通常、共重合に供される単量体混合物 100 重量部に対し、0.05~3 重量部、好ましくは 0.1~1 重量部であり、この範囲の使用量が、得られる共重合体の分子量を調節するうえで有利である。分子量調整剤は、重合途中で分割添加することによって、M<sub>n</sub> 35,000 未満の低分子量成分を 3~20 重量%含む重合体を得ることができ、この重合体は良好な加工性を有する。一般に、分子量調整剤の全使用量の 10~95 重量%を重合前の単量体混合物中に含有せしめ、さらに重合転化率が 20~70 重量%に達した時点で分子量調整剤の残量を重合系に添加することが好ましい。添加の回数は必要に応じて適宜決められる。

【0024】また、別法として、分子量調整剤を重合過程で分割添加する方法に依らずに、上記分子量調整剤を用いて別途製造した分子量の異なる 2 種以上の共重合体を混合して調整することもできる。

【0025】本発明で使用する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造に際して、かかる特定のアルキルチオール化合物を分子量調整剤として使用することにより、ラジカル重合の重合転化率を 75%以上、好ましくは 80%以上の高転化率とすることができ、その結果、高い生産性で該ニトリル系ゴムを製造することができる。

【0026】一般にニトリル系ゴムのラジカル重合においては、重合転化率が増大するほど岐反応あるいはゲル化反応が増加する。その結果、得られたニトリル系ゴムを加硫剤によって加硫した場合には高い架橋効率を得ることができず、引張り応力や反発弾性などの加硫物性が低下する。従来、ニトリル系ゴムのラジカル重合において汎用の分子量調整剤として使用されている t-ブチルメルカプタンは、炭素数 9~16 を有するアルキルチオール化合物の異性体の混合物であり、このような異性体の混合物を分子量調整剤として使用して得られたニトリル系ゴムは、射出成型などの高温短時間の加硫に際して、十分な高速加硫性が得られない。

【0027】これに対して、本発明で使用する不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体の製造方法によれば、重合転化率を 80%以上という高い値に設定しても、たとえば、オシレーティング・ディスク・レオメータを用いて測定した加硫曲線における最大トルクが高い値を示すなど、高速加硫性に優れたニトリル系ゴムを得ることができる。

【0028】重合すべき単量体はその全使用量を一括して仕込むことができるが、別法として、全単量体使用量の 30~90 重量%の存在下に重合を開始し、さらに重

合転化率が 20~70%に達した時点で単量体の残量を重合系に添加する方法を採ることができる。この単量体分割添加法により得られる不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体のゴム組成物は、良好でバランスのとれた耐油性と耐寒性とを有するという特徴をもっている。

【0029】分割添加する単量体の種類および量は目的とする結合不飽和ニトリル量および不飽和ニトリルの組成分布幅(ΔAN)に応じて適宜選択される。例えば、結合不飽和ニトリル量が 37%未満の場合は一般に不飽和ニトリルを重合途中で添加し、また、結合ニトリル量が 37%以上の場合は一般に共役ジエンを重合途中で添加する。添加の回数は必要に応じて適宜決められる。不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体ラテックスを乳化重合によって調製する際に使用する乳化剤はとくに限定されず、例えば、カルボン酸塩系、スルホン酸塩系、無機ポリりん酸塩系などの乳化剤が適宜使用される。なかでも、乳化剤としてカルボン酸系乳化剤を使用すると得られた共重合体は、射出成型などの高温短時間加硫において金型汚染性の問題がさらに改善される。

【0030】使用するカルボン酸系乳化剤としては、脂肪酸石けんあるいはロジン酸石けんなどが例示される。具体的には、脂肪酸石けんは炭素数 12~18 個の長鎖状脂肪族カルボン酸、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などおよびこれらの混合脂肪族カルボン酸のナトリウム塩またはカリウム塩から選択される。また、ロジン酸石けんはガムロジン、ウッドロジンまたはトール油ロジンなどの天然ロジンを不均化または水添したもののナトリウム塩またはカリウム塩から選択される。これらの天然ロジンはアビエチン酸、レボピマル酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸およびネオアビエチン酸などを主成分としている。乳化剤の使用量は特に制限されないが、通常は、単量体 100 重量部当たり、0.05~10 重量部、好ましくは 0.5~3 重量部である。

【0031】不飽和ニトリルと共役ジエンとの乳化共重合のプロセスにおいて、所定の転化率に達した時にヒドロキシルアミン、カルバミン酸ナトリウムなどを加えて重合を停止する。次いで、生成した共重合体ラテックスから残存単量体を加熱、水蒸気蒸留などによって除去する。

【0032】上記のように調製した共重合体ラテックスを凝固する方法は、格別限定されることはなく、無機凝固剤、高分子凝集剤または乾熱凝固剤などの通常の乳化重合で使用される凝固剤を加えて凝固させることができる。しかしながら、本発明で使用する好ましい不飽和ニトリル-共役ジエン共重合体を製造するには、上記のように調製した共重合体ラテックスにノニオン界面活性剤を添加し、次いで、該共重合体ラテックスを、金属塩が溶解されている凝固浴中に入れ、加熱して凝固させる。

このような好ましいラテックス凝固法を採ることによって、適度の大きさと多孔性を有し、乾燥性のよいクラムを容易に製造することができ、また、ノニオン界面活性剤の添加により、金属塩の使用量を低減することができる。

【0033】上記の好ましいラテックス凝固法において、ラテックスに添加されるノニオン界面活性剤の具体例としては、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物（例えば、オキシエチレンーオキシプロピレン共付加物）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルスルフィニルアルコール、脂肪酸モノグリセリドなどが挙げられる。これらのノニオン界面活性剤は単独で用いても、または2種以上を組合せ用いてもよく、凝固条件によって、適宜選択される。

【0034】上記ノニオン界面活性剤の中でもアルキルフェノールホルマリン縮合物のオキシエチレンーオキシプロピレン共付加物が好ましい。この共付加物は良好な感熱ゲル効果を示す。共付加物の曇点は10～100℃範囲が好ましく、20～70℃の範囲がより好ましい。曇点が低過ぎると取扱性が悪く、他方、高過ぎると感熱ゲル効果を得ることが困難となる。ノニオン界面活性剤の添加量は、重合体100重量部に対し、0.01～5重量部が好ましく、0.05～2重量部がより好ましい。添加量が過小であると上記の添加効果が認められず、他方、5重量部を超える添加量でも効果は実質的に変わらない。

【0035】凝固溶液中に溶解せしめる金属塩としては、通常、塩化カルシウム、塩化ナトリウムのほか硫酸金属塩が用いられる。特に、ハロゲンを含まない硫酸金属塩を使用すれば、金属腐食の問題を生じないニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得ることができる。硫酸金属塩の具体例としては硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムなどが挙げられ、中でも硫酸アルミニウムおよび硫酸マグネシウムが好ましい。

【0036】金属塩の使用量は重合体100重量部に対し0.5～50重量部が好ましく、1～30重量部がより好ましい。金属塩の量が0.5重量部未満では凝固浴中での凝固が不十分となったり、クラムが肥大化する。他方、50重量部を超えると凝固速度が金属塩に支配され、クラムは多孔性に乏しくなる。

【0037】重合体ラテックスを入れた凝固浴はノニオン界面活性剤の曇点以上に加熱することによって系中の重合体が凝固析出する。ノニオン界面活性剤の曇点は10～100℃の範囲が好ましく、曇点が低過ぎると曇点未満に保持するのに冷却が必要となり、逆に高過ぎると凝固せしめるのに高温加熱が必要となる。凝固した重合

体は回収し、水洗、乾燥し、次いで、得られた不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体を水素化して、目的とするニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを得る。

【0038】不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体を水素化する方法はとくに限定されるものではなく、常法に従って水素化することができる。水素化に際し使用される触媒としては、例えば、パラジウム／シリカおよびパラジウム錯体（特開平3-252405号）などが挙げられる。さらに、特開昭62-125858号、特開昭62-42937号、特開平1-45402号、特開平1-45403号、特開平1-45404号、特開平1-45405号などに記載されているようなロジウムまたはルテニウム化合物を使用することもできる。触媒の使用量はとくに限定されないが、通常は、共重合体重量に基づき5～10,000ppmである。

【0039】本発明のニトリル基含有高飽和共重合体の水性エマルジョンの調製方法はとくに限定されないが、通常は転相法、または不飽和ニトリルー共役ジエン共重合体のラテックスを直接水素化する方法が採用される。以下、これらの水性エマルジョン調製方法について詳細に説明する。

【0040】転相法は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの溶液と乳化剤水溶液とを混合し、強攪拌により該ゴムを微粒子として水中に乳化分散させ、更に溶剤を除去する方法であり、この方法によってニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性分散体が得られる。その際のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム溶液としては、重合および水素化反応終了時の溶液をそのまま、あるいは濃縮または希釈したものを用いることもできるし、また固形状態とした該ゴムを溶剤に溶解して用いることもできる。溶剤としては該ゴム可溶性の、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどのケトン類などが単独または混合して用いられる。溶液中のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの濃度は1～25重量%が適当である。

【0041】乳化剤水溶液の調製に使用される乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸などの脂肪酸、ロジン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどのカリウム塩、ナトリウム塩、ポリオキシエチレン系のノニオン性乳化剤など一般に知られているものが、単独でまたは混合して用いられる。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム溶液との容量比は、3:1～1:20が適当である。乳化分散させる際の攪拌機としては、各種のホモキサー、超音波乳化機などが使用される。乳化液からの溶剤の除去はスチームストリッピング法などの公知の方法により行なわれる。製品として提供される場合には、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム水性分散体中の全固形分の割合は1～70重量%が適当であ

る。

【0042】また、直接水素化する方法としては、パラジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平2-178305号）、ロジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開昭59-115303号、特開昭56-133219号、米国特許第3,898,208号）、およびルテニウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平6-184223号、特開平6-192323号）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体例としては、例えばパラジウム系触媒を使用する場合は、特開平2-178305号公報に記載されるようにして、ニトリル基含有不飽和共重合体を溶解または膨潤させる有機溶媒を該共重合体ラテックス中に添加するものである。この方法によれば、共重合体ラテックス中のニトリル基含有不飽和共重合体が有機溶媒で膨潤し、共重合体中の二重結合に水素化触媒を接近し易くすることができるので、水性エマルジョン状態を保持したままで、水素化反応を効率よく行なうことができる。

【0043】有機溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤；四塩化炭素；メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジアセトンアルコール、ベンゼンアルコールなどの高級アルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類などが挙げられ、これらの有機溶剤は、それぞれ単独で、または2種以上組合せて用いることができる。

【0044】有機溶媒の使用量は、重合体ラテックス／有機溶媒の容量比で1/3～1/0の範囲である。この範囲を越えても水素化反応は進行するが、溶媒量が多過ぎると、エマルジョンが破壊され、溶媒相と水相に分離し易い。そして、水相と溶媒相の分離工程や溶媒相からの水素化重合体の回収などのための新たな工程が必要となり、かえって工程を複雑にする。また、重合体ラテックス／有機溶媒の容量比で1/3～1/1.5の範囲ではエマルジョン状態を維持したまま水素化反応を行なうことができるが、反応後エマルジョンが破壊されることがあるので、反応終了後もエマルジョン状態を保持する場合には、重合体ラテックス／有機溶媒の容量比を1/1～1/0の範囲に制御することが好ましい。

【0045】さらに、水素化反応条件下でのエマルジョン粒子の増大を抑制し、水素化反応後のエマルジョン粒子径を水素化反応前と実質的に同一にしたい場合には、有機溶媒の使用量は、水性エマルジョン／有機溶媒の容量比で、1/1～1/0の範囲とする。この範囲を越えると、水素化反応中にエマルジョン粒子が合体あるいは

破壊され、水素化反応前後で実質的にエマルジョンの平均粒子径が変化しないニトリル基含有水素化重合体水性エマルジョンを得ることができない。

【0046】有機溶媒の添加量の下限は格別ないが、水素化反応を均一かつ効率よく行なうためには、好ましくは重合体ラテックス／有機溶媒の容量比で1/1～1/0.05の範囲となる割合で添加することが望ましい。有機溶媒の添加時期は、特に限定されず、水素化触媒の添加の前後、または同時に添加してもよい。水素化触媒が有機溶媒に溶解する場合は、水素化触媒の有機溶媒溶液として重合体ラテックスに添加することが、水素化反応の効率および操作上好ましい。

【0047】使用する水素化触媒としては、パラジウム化合物であれば、特に限定されない。パラジウム化合物の具体例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸などのカルボン酸のパラジウム塩類；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ジクロロ（ベンゾニトリル）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラクロロパラジウム（II）酸アンモニウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのパラジウムの塩素化物；臭化パラジウム；ヨウ化パラジウム；硫酸パラジウム・二水和物；テトラシアノパラジウム（II）酸カリウム・三水和物；などの無機化合物や錯塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。その中でも、カルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムなどが特に好ましい。触媒の使用量は、水素化される共重合体の種類および目的とする水素化率から適宜定めればよいが、通常、共重合体当たり5～6,000ppm、好ましくは10～4,000ppmである。6,000ppm以上使用してもよいが、経済的ではない。

【0048】水素化反応温度は、0～300℃、好ましくは20～150℃である。150℃超でも差し支えないが、副反応が起こり易く、炭素-炭素二重結合の選択的水素化反応上望ましくない。副反応としては、例えば、有機溶媒の水素化や共重合体中のエチレン性不飽和モノマー単位、例えばアクリロニトリルのニトリル基の水素化などがある。

【0049】水素源としては、ガス状水素または溶存水素を用い、ニトリル基含有不飽和共重合体と接触させる。水素圧は、大気圧～300kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは5～200kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。300kg/cm<sup>2</sup>以上の高圧でも差し支えないが、設備費が高く、なること、取扱が面倒になることなどの実用化を阻害する要因が大きくなる。通常、数気圧から数十気圧の範囲で使用する。

【0050】水素化反応終了後、反応系へイオン交換樹



脂などを添加して触媒を吸着後、遠心分離法、濾過法などの通常の触媒除去方法を用いて触媒を除去することができる。また、触媒を除去せずにニトリル基含有水素化共重合体中にそのまま残存させることもできる。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを得るには、水素化反応時に添加した溶媒を通常のスチームストリップング法などの公知の方法で除去すればよい。

【0051】かくして得られた水素化共重合体の水性エマルジョンは必要に応じて濃縮される。濃縮は、ロータリーエバポレーター、高速遠心分離機等の通常の方法により、好ましくは全固形分濃度が10～70重量%の範囲になるように行なう。

【0052】上記のような方法によれば、ニトリル基含有不飽和重合体をエマルジョン状態で水素化反応できるため、ニトリル基含有不飽和重合体を重合系から固体状態で取り出した後に、有機溶剤に溶解して、溶液状態で水素化反応する従来の方法に比べて、工程を大幅に簡略化できる。

#### 【0053】接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、上記のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを必須成分として含有するものである。レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂としては従来公知のもの（例えば、特開昭55-142635号に開示のものなど）が使用でき、特に制限されない。また、接着力を高めるために従来から使用されている2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノールまたは類似の化合物、イソシアネート、ブロックイソシアネート、エチレン尿素、ポリエポキシド、変性ポリ塩化ビニル樹脂などを併用することができる。本発明の接着剤組成物において、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の使用量（乾燥重量換算）は、通常、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム水性エマルジョンの固形分100重量部に対して10～180重量部である。

【0054】なお、本発明の趣旨が損なわれない範囲で、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム水性エマルジョンの一部を、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、そのカルボキシ変性ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス、そのカルボキシ変性ラテックス、天然ゴムラテックスなどで代替することができる。

#### 【0055】接着剤組成物による有機合成繊維の処理

本発明の接着剤組成物は、有機合成繊維の処理に好適に使用することができる。使用できる有機合成繊維には特に制限はなく、その具体例としては、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）などを示すことができる。これらの繊維の形態としては、ステープル、フィラメント、コード状、ロープ状、帆布その他の織布などを

具体例として挙げるができるが、これ以外の形態でもよい。

【0056】本発明の接着剤組成物による繊維の処理方法については特に制限はなく、公知のレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂-重合体ラテックス系接着剤組成物を用いる場合と同様の方法を採用することができるが、その方法の一例を示せば以下のとおりである。繊維を接着剤組成物で浸漬処理し、必要ならば、通常、100～150℃、0.5～10分程度の条件で乾燥したのち、加熱処理する。加熱の条件は、特に限定されるものではなく、浸漬により付着した接着剤組成物を反応定着させるのに十分な時間と温度であり、通常、約140～約250℃で数分間行なわれる。

#### 【0057】接着剤組成物による有機合成繊維と高飽和ニトリルゴムとの接着

本発明の接着剤組成物は、有機合成繊維と高飽和ニトリルゴムとの加硫接着に有効に用いることができ、これにより接着力に優れた、有機合成繊維と高飽和ニトリルゴムとの複合体を得ることができる。高飽和ニトリルゴム（以下、被着体ゴムということがある。）は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリルと、共役ジエンおよび/またはエチレン性不飽和単量体との共重合体ゴムまたはその誘導体であればよい。被着体ゴムにおける、ニトリル基を含む単量体単位の含有量は、繊維と複合化されたゴム製品の耐油性の点から通常10～60重量%の範囲であり、ヨウ素価は耐熱性の点から120以下、好ましくは100以下、より好ましくは80以下の範囲である。この被着体ゴムの合成には、前記ニトリル基含有不飽和共重合体ゴム水性エマルジョンの合成に使用するものと同様の単量体を使用することができる。

【0058】被着体ゴムは、前記の各単量体の共重合により直接高飽和ニトリルゴムとして得ることができるほか、ニトリル基含有不飽和共重合体ゴムを水素化して得ることもできる。そのための重合方法、水素化方法も特に限定されない。被着体ゴムの具体例としては、高飽和ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、高飽和イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、高飽和イソブレン-アクリロニトリル共重合体ゴム；高飽和ブタジエン-アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体ゴム、高飽和ブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル共重合体ゴム、高飽和ブタジエン-エチレン-アクリロニトリル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-アクリル酸エトキシエチル-ビニルノボルネン-アクリロニトリル共重合体ゴムなどを挙げるができる。とくに、被着体ゴムとして、本発明の水性エマルジョンを調製する際に使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムを用いると、加硫接着による接着強度がさらに増大する。

【0059】高飽和ニトリルゴムと本発明の接着剤組成物で処理した有機合成繊維との加硫接着の方法は特に限

定されず、従来、ゴムと繊維との加硫接着に採用されているのと同様の方法が採用できる。具体的には、ゴムに加硫剤、充填剤などの配合剤を添加して調製されたゴム配合物に有機合成繊維を埋め込んだ後、加硫することにより達成される。加硫の条件は、通常、0.5～10 MPaの加圧下、120～180℃で1～120分間である。

【0060】本発明の水性エマルジョンを接着剤として用いてゴムを接着する際、被着体ゴムには硫黄系加硫剤を配合することが必要である。使用する硫黄系加硫剤としては、粉末硫黄、硫黄華、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化硫黄、二塩化硫黄、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、N, N'-ジチオビス（ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2）、含りんポリスルフィド、高分子多硫化物などの硫黄化合物；さらに、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾールなどの硫黄を含む加硫促進剤を挙げることができる。

【0061】さらに、これらの硫黄系加硫剤に加えて、亜鉛華、ステアリン酸などの加硫促進剤；グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、ザンテート系などの他の加硫促進剤を使用することができる。硫黄系加硫促進剤の使用量は特に限定されないが、通常、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム100重量部当たり、0.10～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

【0062】被着体ゴム組成物が加硫剤として硫黄系加硫剤を含まない場合は、高温短時間加硫において良好な高速加硫性を達成することができず、接着強度を高めることができない。ただし、例えば、有機過酸化化合物系加硫剤のような硫黄系加硫剤以外の他の加硫剤を硫黄系加硫剤の他に適宜併用することは可能である。

【0063】また、被着体を形成する加硫性ゴム組成物には、必要に応じて、ゴム分野において使用される通常の他の配合剤、例えば、補強剤（各種カーボンブラック、シリカ、タルクなど）、充填剤（炭酸カルシウム、クレーなど）、加工助剤、プロセス油（含可塑剤）、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤などを配合することができる。

#### 【0064】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び％は特に断りのないかぎり重量基準である。なお、実施例において、重合体の特性は以下のように測定した。

#### （1）結合ニトリル量

日本工業規格JIS K6384 に従い、ケルダール法によって共重合体中の窒素含量を測定し、計算により結合ニトリ

ル量を求めた（単位：％）。

#### （2）ムーニー粘度

日本工業規格JIS K6383 に従い、共重合体約40グラムを用いて100℃にて測定した。

【0065】（3）数平均分子量 $M_n$ 35,000以下の成分量

ゲルパーミエーション（溶媒：テトラヒドロフラン）により、水素化前の不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の標準ポリスチレンに換算した数平均分子量（ $M_n$ ）および重量平均分子量（ $M_w$ ）を測定し、測定した分子量分布全体の面積と数平均分子量 $M_n$ 35,000以下の成分の面積とを用いて該成分の重量％を求めた。

【0066】（4）水素化前の共重合体の不飽和ニトリルの組成分布幅（ $\Delta AN$ ）

不飽和ニトリルの組成分布幅は高速液体クロマトグラフィー法により求められ、その概要はラバー・ケミストリー・アンド・テクノロジー（Rubber Chemistry and Technology）63、（2）、P181～191（1990）に記載されている。すなわち、下記の測定条件にて不飽和ニトリル共役ジエン共重合体を高速液体クロマトグラフィーにて測定し、クロマトグラムの半値巾を $\Delta AN$ とする。なお、 $\Delta AN$ の決定に際しては不飽和ニトリル量既知のサンプルを用いて溶出量-不飽和ニトリル量の検量線を作成しておく。

#### 【0067】1. カラム

ゲル：（2-クロロアクリロニトリル/エチレンジメタクリレート）架橋ポリマー

ゲル粒径：2～6  $\mu m$

カラム：ステンレススチールカラム

カラム径 x 長さ：0.46 cm x 25 cm

#### 2. 溶離液

クロロホルム/n-ヘキサン（重量比）30/70→100/0（30分間でグラジエント溶出）。但し、初期設定クロロホルム/n-ヘキサン=30/70にて20分間流す。

#### 3. 流速 0.5 ml/分

#### 4. 試料濃度 1重量%クロロホルム溶液

#### 5. 注入量 10～20 $\mu l$

6. 検出器 光散乱マスディテクター（Mass Detector：Model 750/I4 ACS Co.）

#### 7. 機器 Trirotor VI型（日本分光社製）

【0068】（4）水素化前の共重合体中の1,1-ジ（2,2-ジメチルプロピル）-1-エチルチオ基濃度共重合体をベンゼンに溶解した後、メチルアルコール中で凝固する操作を3回繰り返して精製し、精製共重合体についてNMR測定を行なった。<sup>1</sup>H-NMR測定（400 MHz）により、該エチルチオ基中の末端メチル基のプロトンに起因するピークが1.05 ppm 付近に検出され、さらに、<sup>13</sup>C-NMR測定（100 MHz）により、該エチルチオ基中のメチレン基の炭素に起因するピ

ークが 54.6 ppm 付近に検出される。

【0069】水素化前の共重合体中の該エチルチオ基濃度の定量は  $^1\text{H-NMR}$  測定における末端メチル基に起因するピークの積分値と、4.8~5.8 ppm 付近に検出されるブタジエンの不飽和結合に結合するプロトンに起因するピークの積分値との比を用いて計算により求めた（単位：モル％）。

#### 【0070】実施例 1~5

内容積 10 リットルの反応器中に、乳化剤としてオレイン酸カリウム 2 部、安定剤としてリン酸カリウム 0.1 部、水 150 部を仕込み、さらに表 1 に記載した量のブタジエンおよびアクリロニトリル、および分子量調整剤として 2, 2', 4, 6, 6'-ペンタメチルヘプタン-4-チオール（以下、PMHT と記す）を加えて、活性剤として硫酸第一鉄 0.015 部および重合開始剤としてパラメンタンハイドロパーオキサイド 0.05 部の存在下に 10℃ で乳化重合を開始した。所定の重合添加率に達した時に表 1 に示す条件で、アクリロニトリル（共重合体 I~IV の製造）、ブタジエン（共重合体 V の製造）および PMHT（共重合体 I~V の製造）をそれぞれ分割添加した。所定の重合添加率に達した時点で、単量体 100 部あたり 0.2 部のヒドロキシルアミン硫酸塩を添加して重合を停止させた。続いて、加温し、減圧下で約 70℃ にて水蒸気蒸溜により残留単量体を回収した後、老化防止剤としてアルキル化フェノールを 2 部添加し、共重合体ラテックスを得た。これら共重合体（水素添加前）の特性を表 1 に示す。

【0071】次に、上記共重合体ラテックスの固形分濃度をそれぞれ 12% に調整したのち、その 400 ml を攪拌器付きの内容積 1 リットルのオートクレーブに投入し、窒素ガスを 10 分間流してラテックス中の溶存酸素\*

\* を除去したのち、水素化触媒の酢酸パラジウムをアセトン 240 ml に溶解して添加した。系内雰囲気の水素ガスで 2 回置換した後、系内圧力が 30 気圧になるまで水素ガスで加圧した。この後、内容物を 50℃ まで加温して、攪拌下に 6 時間反応させた。内容物を室温まで冷却した後、余剰の水素をパージし、得られたラテックスをエバポレーターを用いて有機溶媒を除去するとともに、固形分濃度が 40% となるまで濃縮して表 1 に示すニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを得た。これらの水性エマルジョンの pH、平均粒子径およびヨウ素価を表 1 に示す。つぎに、これらの水性エマルジョンを表 2 の配合処方に従って配合物を調製し、ガラス板上に展延し、20℃、湿度 65% で 3 日間乾燥し、その後、100℃ で 30 分間加硫し、得られたフィルムを JIS 3 号ダンベルにて打ち抜いて試験片を作成し、JIS K 6301 に従い、加硫物性〔300% 引張り応力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) および破断伸度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )〕を測定した。結果を表 3 に示す。

#### 【0072】比較例 1~3

分子量調整剤を市販の t-ブチルメルカプタン（フィリプス石油社製）に変え、また、アクリロニトリル、ブタジエンおよび PMHT は分割添加することなく、それ以外は実施例 2 と同様の条件でブタジエンとアクリロニトリルとを共重合して共重合体 VI~VIII を得た。その後、水素化してニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを得た。重合結果を表 1 に示す。次に、実施例 1 と同様に高飽和共重合体ゴムの加硫物の物性を評価した結果を表 3 に示す。

#### 【0073】

#### 【表 1】

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
水添共重合体								
ヨウ素価	15	5	15	30	15	15	15	15
ムーニー粘度	78	86	81	73	78	68	78	78
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.09	0.10	0.11
固形分 (%)	40.1	40.0	40.2	40.1	40.1	40.0	40.1	40.0
pH	10.6	10.7	10.8	10.5	10.6	10.7	10.6	10.7
水添前共重合体								
結合ブタジエン量 (重量%)	66	56	56	56	50	66	56	50
結合アクリロニトリル (重量%)	34	44	44	44	50	34	44	50
1,1-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基濃度 (モル%)	0.09	0.08	0.08	0.085	0.09	-	-	-
$\Delta\text{AN}$	9	9	8	8	8	21	20	20
$\text{Mn} < 35,000$	12	13	12	12	13	3	3	3
重合 量体								
ブタジエン								
仕込量 (部)	71	40	40	40	20	67	50	40
添加量 (部)	-	-	-	-	10	-	-	-
(添加時転化率 (%))	-	-	-	-	[42] 10 [60]	-	-	-
アクリロニトリル								
仕込量 (部)	22	5	5	5	60	33	50	60
添加量 (部)	4	9	9	9	-	-	-	-
(添加時転化率 (%))	[35] 3 [55]	[60]	[60]	[60]	-	-	-	-
分子量調整剤								
P M H T								
仕込量 (部)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	-	-	-
添加量 (部)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	-	-	-
(添加時転化率 (%))	[50]	[50]	[50]	[50]	[50]	-	-	-
T D M								
仕込量 (部)	-	-	-	-	-	0.45	0.45	0.45
重合時間 (時間)	19	13	13	13	14	13	15	15
停止転化率 (%)	75	80	80	80	75	80	90	85

【0074】

\* 【0075】

【表2】

\* 【表3】

水性エマルジョン	100
コロイドイオウ	1
亜鉛華	2
ジエチルチオカルバミン酸亜鉛	1
2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩	1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
水添共重合体	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
加硫物性								
300%引張り応力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	32	28	33	35	32	27	25	24
破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	300	250	300	330	305	270	260	265

【0076】なお、実施例1で得られた水素化前の共重合体IのH-NMR測定チャートを図1に示し、また、その $^{13}\text{C}$ -NMR測定チャートを図2に示す。また、共重合体Iを水素化して得られた高飽和共重合体ゴムのH-NMR測定チャートを図3に示す。また、他の実施例で得られたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のNMR測定により1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在が確認された。

【0077】表3から、本発明の水性エマルジョンから得られるフィルム(実施例1~5)は、いずれも300%引張り応力が高く、さらに、破断強度も高水準を示し、加硫物性が改善されていることがわかる。これに対して、従来、ラジカル重合において汎用の分子量調整剤として知られているt-ドデシルメルカプタンを(市販品)使用して乳化重合したもの(比較例1~3)は、300%引張り応力および破断強度いずれも低い。また、

市販のt-ブチルメルカプタンを使用して得た共重合体についてNMR測定を行なったが、1, 1-ジ(2, 2-ジメチルプロピル)-1-エチルチオ基の存在は確認されなかった。

【0078】実施例6～10、比較例4～6

被着体ゴム配合物の調製

\*

#### 配合処方

Zetpol 2020 *1	100
亜鉛華1号	5
ステアリン酸	1
S R Fカーボン	40
硫黄	0.5
テトラメチルチウラム	1.5
ジスルフィド	
メルカプトベンゾチアゾール	0.5

\* 1 日本ゼオン社製品：ヨウ素価28、結合アクリロニトリル36%

【0080】つぎに、実施例1～5および比較例1～3で使用した表1記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンを用いて、表5の処方に従って、それぞれ接着剤組成物を調製した。

【0081】

【表5】

(RFL液)	
レゾルシン	11.0部
ホルマリン(37%)	16.2部
カセイソーダ(10%)	3.0部
水	235.8部
合 計	266.0部
(RFL液)	
水性エマルジョン	250.0部
RFL液	266.0部
アンモニア水(14%)	22.6部
水	47.9部
合 計	586.5部

【0082】各接着剤組成物を用いて試験用シングルコ※

#### 前処理液組成

グリセリンのジグリシジルエーテル	2.22重量部
10% NaOH水溶液	0.28 "
5% "AEROSOL" OT	0.56 "
(75%固形分) *	
水	96.94 "

合計

100.00 "

\* 日本アエロジル社製品

【0084】ガラス繊維コード(EGC150 3/10 20S構造)はα-アミノプロピルトリエトキシシランの5%の水分散液に浸漬後150℃で3分間加熱処理した後、RFL液に浸漬し、さらに200℃で1分間加熱処理して抗張体用コードを得た。このようにして得られた処理コードを、被着体ゴム配合物に埋め込み長さ8mmで埋め込み、プレス圧5MPa、150℃で30分

\* 表4に示す配合処方に従って、高飽和ニトリルゴムと配合剤とをロール上で混練し、約2.5mm厚のゴム配合物のシートを作成した。

【0079】

【表4】

※コードディップマシンで各繊維を浸漬処理して処理コードを調製した。なお、使用した繊維の種類および処理方法は以下のとおりである。ナイロンコード(6-ナイロン、構造1260D/2)およびレーヨンコード(3-Super, 構造1650D/2)は、それぞれRFL混合物で接着前処理を行ない抗張体用コードを作成した。ポリエステルコード(ポリエチレンテレフタレート、構造1500D/3)は、前記RFL液600部と2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニルメチル-4-クロロフェノール組成物400部とを配合した混合液に浸漬し、245℃で1分間加熱処理した後RFL液に浸漬し、230℃で1分間加熱処理をして抗張体用コードを作成した。アラミド繊維(デュポン社製 ケブラー、構造1500D/2127T/m)は、下記の前処理液に浸漬し220℃で2分間加熱処理をした後、RFL液に浸漬し、230℃で1分間加熱処理して抗張体用コードを得た。

【0083】

間加硫して繊維とゴムとの複合体を得た。

【0085】得られた複合体についてASTM D2138-72などに準拠してコード引抜き試験を行なって初期接着力を測定した。同様にして得られた複合体を120℃で168時間空気オープン中で耐熱処理したあとのコード引抜き試験を行なって耐熱接着力を測定した。その結果を表6示す。

【0086】

【表6】

	実 施 例					比 較 例			
	6	7	8	9	10	4	5	6	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
水添共重合体									
水性エマルジョン	15/34	5/44	15/44	30/49	15/50	15/34	15/44	15/50	
ヨウ素価/AN									
繊維*									
レーヨン	19.0/19.5	19.5/19.5	19.5/20.0	19.5/20.0	19.0/20.0	17.0/19.0	17.0/17.5	17.0/17.5	
ナイロン	20.0/20.5	20.5/21.0	20.5/21.0	20.0/21.0	20.0/21.0	18.0/19.0	18.0/18.5	17.0/17.0	
ポリエステル	19.0/19.5	20.0/21.0	20.0/21.0	20.5/21.0	20.0/21.0	17.5/17.5	17.0/17.0	17.0/17.0	
アラミド繊維	24.0/24.5	25.0/25.0	24.0/24.5	24.5/25.0	24.0/25.0	22.5/22.0	22.0/21.5	21.0/21.5	
ガラス繊維	20.0/20.5	21.0/22.0	20.0/20.5	20.5/21.0	21.0/21.5	18.0/18.5	17.5/18.0	17.0/17.5	

\* (120℃×158時間処理後の初期接着力) / (室温における初期接着力)

【0087】表6から、本発明の接着剤組成物を使用した高飽和ニトリルゴムと繊維との複合体は従来の同様な組成物を使用したものより接着強度が改善されていることがわかる。

【0088】

【発明の効果】かくして、本発明によれば、良好な接着強度および機械的強度を有する加硫接着物を与えるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンおよび該エマルジョンを含む接着剤組成物が提供される。特に、本発明の水性エマルジョンまたは接着剤組成物を用いて接着を行なうに際し、被接着ゴムとして硫黄系加硫剤を含むものを使用すれば、加硫接着物の接着強度および機械的強度は一段と優れたものとなる。また、本発明の水性エマルジョンまたは接着剤組成物から形成される

加硫接着物は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが一般に有する良好な耐候性、耐油性および耐熱性を保持している。

【0089】本発明の接着剤組成物を使用して得られた高飽和ニトリルゴムと有機合成繊維との複合体は、従来の同様な接着剤組成物を用いたときに比べて優れた初期接着力、熱老化後の接着力（耐熱接着力）および耐水接着力を有するので、特に、有機合成繊維を抗張体として用いる歯付伝導ベルト、自動車用その他のVベルトなどの各種ベルト、自動車用パワーステアリングホース、建設機械など各種機械の油圧ホースなどの耐圧ホース、フレオンホース、自動車用燃料ホースなどの各種ホースなどの製造に有用である。

【0090】さらに、本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンは、未加硫フィルム強度、加硫フィルム強度が極めて強く、かつ優れた耐油性、耐熱性および耐候性を有するため、不織布のバインダーなどの繊維処理用、含浸紙などの紙処理用、耐油性を要する特殊な浸漬製品やフォームラバー、糸ゴムおよびコルクなどのバインダーなどに用いることができる。

【0091】請求項1および2に、それぞれ記載される本発明のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン、および接着剤組成物の好ましい具体的態様は以下のとおりである。

【0092】（請求項1）不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の共役ジエン部分を水素化してなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムであって、少なくとも3個の第3級炭素原子およびその中の少なくとも1個の第3級炭素原子に直接結合した硫黄原子を有する炭素数12～16のアルキルチオ基を分子内に有し、ムーニー粘度が15～200であり、ヨウ素価が80以下であるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0093】（1）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが該アルキルチオ基を、分子を構成する単量体単位100モル当たり0.03モル以上、より好ましくは0.07モル以上の割合で分子内に有する請求項1記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

（2）該アルキルチオ基が1，1-ジ（2，2-ジメチルプロピル）-1-エチルチオ基および1-（2，2-ジメチルプロピル）-1-（2，2，4，4-テトラメチルペンチル）-1-エチルチオ基から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0094】（3）該アルキルチオ基が1，1-ジ（2，2-ジメチルプロピル）-1-エチルチオ基である請求項1記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

（4）不飽和ニトリル共役ジエン共重合体中の結合不飽和ニトリル量が10～60重量%である請求項1記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジ

ン。

(5) ニトリル基含有高飽和共重合体がアクリロニトリル 10～60 重量%とブタジエン 90～40 重量%との共重合体の水素化物であってムーニー粘度 20～90 を有する請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0095】(6) 不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 35,000 以下の低分子量成分を 3～20 重量%含有する請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

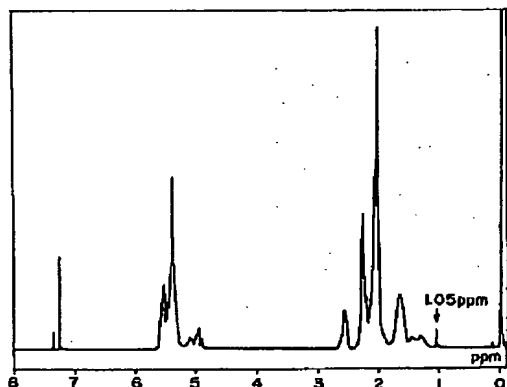
(7) 不飽和ニトリル共役ジエン共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 2.3～5.5 である請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0096】(8) 不飽和ニトリル共役ジエン共重合体中の不飽和ニトリルの組成分布幅 ( $\Delta AN$ ) が 35 以下、より好ましくは 3～20 である請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

(9) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムがハロゲン原子を実質的に含有しない請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0097】(10) 不飽和ニトリル共役ジエン共重合体が、不飽和ニトリルおよび共役ジエンの他に、全単量体に基づき 1～80 重量%の不飽和カルボン酸エステル、または不飽和カルボン酸エステルとフッ素含有ビニル系単量体とを共重合したものである請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。\*

【図 1】



\* (11) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム溶液と乳化剤水溶液から転相法により、または、不飽和ニトリル共役ジエン共重合体ラテックスを直接水素化することにより製造されたものである請求項 1 記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョン。

【0098】(請求項 2) 請求項 1 に記載のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの水性エマルジョンとレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂とを含有してなる接着剤組成物。

10 (12) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム水性エマルジョンの固形分 100 重量部に対してレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂が 10～180 重量部含まれる請求項 2 記載の接着剤組成物。

【0099】(13) 硫黄系加硫剤を含むゴム組成物と繊維との接着に用いる請求項 2 記載の接着剤組成物。

(14) ゴム組成物が、水性エマルジョン中のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと同じゴムの組成物である上記 (13) 記載の接着剤組成物。

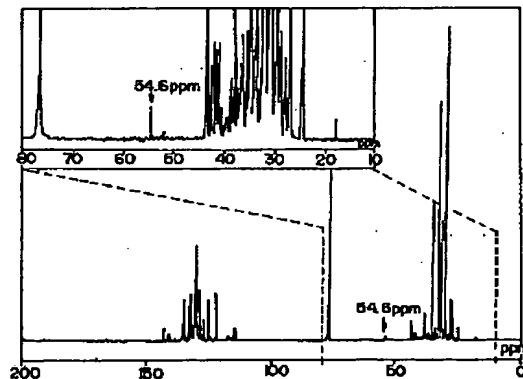
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた不飽和ニトリル共役ジエン共重合体 I の  $^1H$ -NMR 測定チャート。

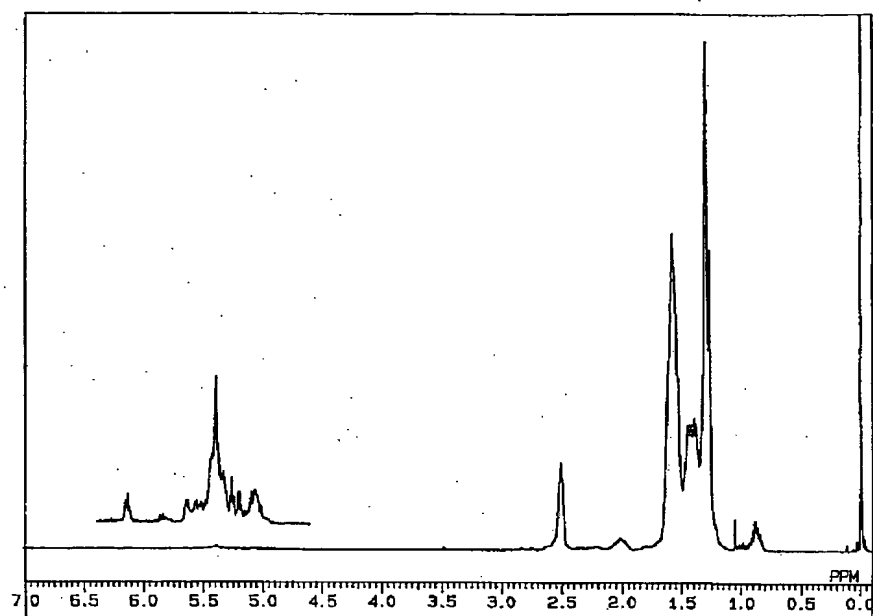
【図 2】実施例 1 で得られた不飽和ニトリル共役ジエン共重合体 I の  $^{13}C$ -NMR 測定チャート。

【図 3】上記不飽和ニトリル共役ジエン共重合体 I を水素化してなるニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの  $^1H$ -NMR 測定チャート。

【図 2】



【図3】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**